

Journal of Organometallic Chemistry, 412 (1991) 225–236
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21664

Ni⁰-induzierte CC-Verknüpfungen von Phenylisocyanat mit cyclischen, fünfgliedrigen Alkenen, katalytische Herstellung von β,γ -ungesättigten Carbonsäureaniliden

Heinz Hoberg* und Matthias Nohlen

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 101353, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim a. d. Ruhr (Deutschland)

(Eingegangen den 27. Dezember 1990)

Abstract

Cycloalkenes with a five-membered cyclic system like bicyclo[3.3.0]octene-2 (**1a**), 2,3-dihydrofuran (**1b**) and 2,5-dihydrofuran (**1c**) react with phenylisocyanate on a (Lig)Ni⁰-system (Lig = tricyclohexylphosphane) to form tricyclohexylphosphane-5-azanickelacyclopentan-4-one derivatives by oxidative 1:1 CC-coupling. It has been shown, that these complexes are intermediates of catalytic reactions in which only H-abstraction in β' -position outside the nickelaheterocyclic system takes place because of *cis*-configuration of this bi- or tricyclic metalla complexes. In this way β,γ -unsaturated carboxylic acid-anilides are obtained with high selectivity. Catalytic CC-coupling does not occur, if the β' -position is occupied by an oxygen atom as shown in the metallacycle formed from 2,3-dihydrofuran, phenylisocyanate and (Lig)Ni⁰.

Zusammenfassung

Cycloalkene mit einem fünfgliedrigen Ringsystem wie Bicyclo[3.3.0]-octen-2 (**1a**), 2,3-Dihydrofuran (**1b**) und 2,5-Dihydrofuran (**1c**) reagieren mit Phenylisocyanat am (Lig)Ni⁰-System (Lig = Tricyclohexylphosphan) unter oxidativer 1:1 CC-Kupplung zu Tricyclohexylphosphan-5-Azanickelacyclopentan-4-on-derivaten. Es wird gezeigt, daß diese Komplexe Zwischenstufen katalytischer Reaktionsfolgen sind, wobei durch die *cis*-Konfiguration der bi- bzw. tricyclischen Metallkomplexe bevorzugt die außerhalb des Nickelaheterocyclus liegenden β' -Positionen zur H-Abstraktion ausgenutzt werden. Auf diesem Wege werden β,γ -ungesättigte Carbonsäureanilide in hoher Selektivität erhalten. Ist die β' -Position wie beim Metallacyclus aus 2,3-Dihydrofuran, Phenylisocyanat und (Lig)Ni⁰ durch ein Sauerstoffatom besetzt, so bleibt eine katalytische CC-Verknüpfung aus.

Einleitung

Isocyanate reagieren mit Olefinen an (Lig)Ni⁰-Systemen unter oxidativer 1:1 CC-Kupplung zu Azanickelacyclopentanonen. Diese sind Zwischenstufen sowohl für stöchiometrische als auch katalytische CC-Verknüpfungsreaktionen [1]. Ein wesentlicher Teilschritt der katalytischen Reaktionsfolge ist die β -H-Eliminierung.

Durch die nachfolgende reduktive Eliminierung werden die ungesättigten Carbonsäureanilide freigesetzt und der (Lig)Ni⁰-Startkomplex regeneriert. In letzter Zeit galt unser Interesse Edukten, in denen unterschiedliche β -H-Positionen für H-Abstraktionen ausgenutzt wurden. Mit Vinylcyclohexan als Olefinkomponente lassen sich unter Ausnutzung sterischer und/oder elektronischer Eigenschaften der die Umsetzung steuernden Liganden wahlweise α,β - oder β,γ -ungesättigte Carbonsäureamide in hoher Selektivität erhalten [2].

Unlängst berichteten wir, daß auch eine alkengesteuerte, somit eduktkontrollierte, Katalyse möglich ist. Bei Einsatz von Cyclopenten bzw. 1-Methylcyclopenten wird, hervorgerufen durch die hierbei im Zuge der CC-Kupplung durchlaufene *cis*-konfigurierte Butterfly-Struktur, ausschließlich die β' -H-Position zur H-Abstraktion ausgenutzt. Es werden überwiegend β,γ -ungesättigte Carbonsäureamide gebildet [3]. Wir wollen nun erkennen, wie sich unter vergleichbaren Bedingungen bicyclische carbocyclische Ringsysteme wie **1a** und Heterofünfringe wie **1b**, **1c** verhalten. Zunächst wird über die Herstellung, Charakterisierung und einige Eigenschaften der durch 1/1-CC-Kupplung zugänglichen Azanickelafünfringsysteme berichtet. Es wird dann weiterhin aufgeführt, welche Start-Systeme für eine Katalyse genutzt werden können und welche Bedeutung hierbei den unterschiedlichen β - bzw. β' -Positionen zukommt.

Ergebnisse

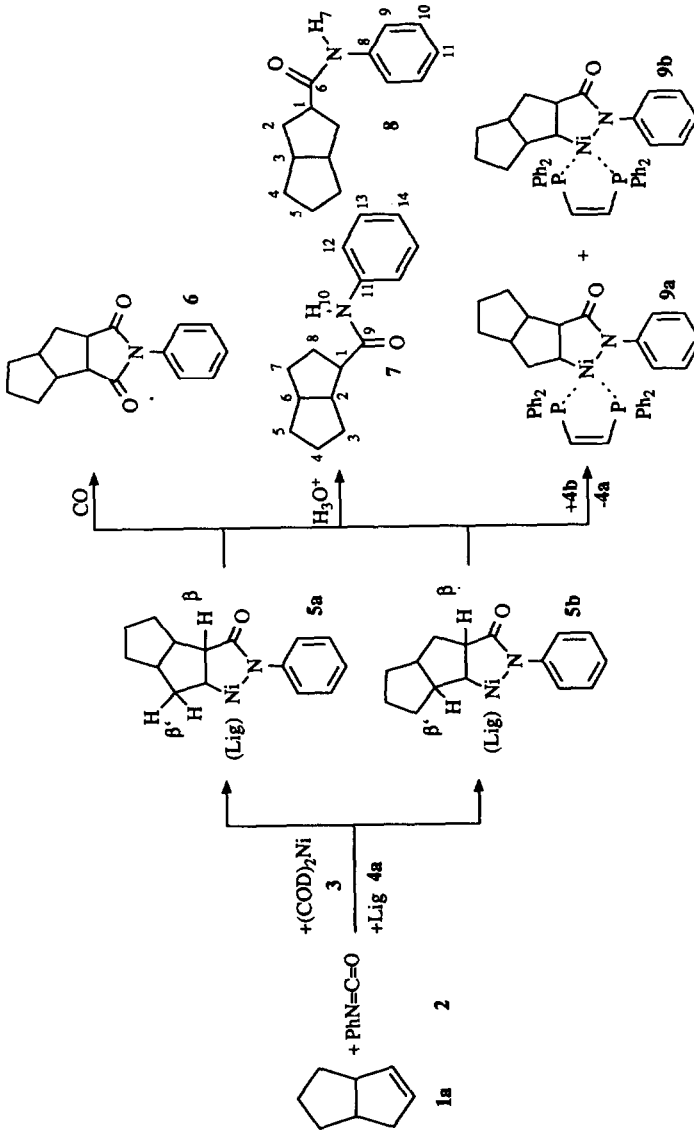
Herstellung und Eigenschaften der Azanickelaringsysteme 5a/5b aus 1a und 2 an 4a/Ni⁰

Analog der von uns erprobten Vorgehensweise [1,3] wird eine Suspension aus Bicyclo[3.3.0]octen-2 (**1a**), Phenylisocyanat (**2**) Bis(cyclooctadien-1,5)nickel, (COD)₂Ni (**3**) und Tricyclohexylphosphan, TCP (**4a**) (Molverhältnis: 10/1/1/1) in THF bei -78°C hergestellt. Nach zweitägigem Rühren bei -10°C hat die Farbe der anfangs gelben Suspension nach rotbraun gewechselt und es erfolgt die Abscheidung eines Niederschlages. Die Elementaranalyse des Feststoffes zeigt ein Ni/N/P-Atomverhältnis von 1/1/1. Dieses belegt, daß die 1 : 1 CC-Kupplung von **1a** mit **2** an **3/4a** zum Azanickelacyclopentanonsystem **5** eingetreten ist.

Als formaler 14e⁻-Komplex liegt **5** in Form eines schwerlöslichen Assoziates vor. In Übereinstimmung hiermit weist das IR-Spektrum (KBr) eine zu kleineren Wellenlängen verschobene $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsbande bei 1530 cm⁻¹ auf [4].

Der Nachweis der Nickelafünfringstruktur von **5** gelingt durch Umsetzung mit CO. Aus der Struktur des auf diese Weise freigesetzten Imids **6** sind aber keine Rückschlüsse auf die Regiochemie der CC-Verknüpfung möglich. Prinzipiell sind beide in Schema 1 aufgeführten Verknüpfungsarten, sowohl mit einer Ni-C³-Bindung (**5a**), als auch mit einer Ni-C²-Bindung (**5b**) denkbar. Beide Strukturen bilden bei Umsetzung mit CO das Succinimidderivat **6**.

Auskunft über die Zusammensetzung von **5** liefert jedoch die Hydrolyse mit 2 *N* H₂SO₄. Nach präparativ gaschromatographischer Auftrennung des Produktgemisches lassen sich zwei gesättigte Anilide, **7** und **8**, im Molverhältnis 1/1 in analysenreiner Form isolieren. Aufgrund der Symmetrie zeigt **8** ¹³C- und ¹H-Spektren mit wenig Resonanzsignalen, während **7** signalreiche Spekten ergibt. Beide Anilide können zwanglos den entsprechenden Metallakomplexen zugeordnet werden; so setzt die Hydrolyse aus **5a** das Amid **7** und aus **5b** das Amid **8** frei.



Schema 1. Stöchiometrische Reaktionen von $\text{PhN}=\text{C}=\text{O}$ (**2**) mit Bicyclo[3.3.0]oct-2-ene (**1a**) am $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -System. Numerierung für NMR willkürlich.

Dieses Ergebnis bestätigt, daß Bicyclo[3.3.0]octen-2 mit Phenylisocyanat an $(TCP)Ni^0$ unter Ausbildung eines 1:1-Komplexgemisches gemäß **5a,5b** reagiert. Durch Ligandenaustausch des einzähnigen **4a** gegen den Chelatbildner *cis*-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen (**4b**) wird der in CD_2Cl_2 gut lösliche, diamagnetische und somit für NMR-Untersuchungen geeignete, Komplex **9** erhalten. Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigt 2 Paare unterschiedlicher Resonanzsignale im Verhältnis 1/1 und bestätigt damit das Vorliegen eines Komplexgemisches **9a/9b** bzw. **5a/5b**.

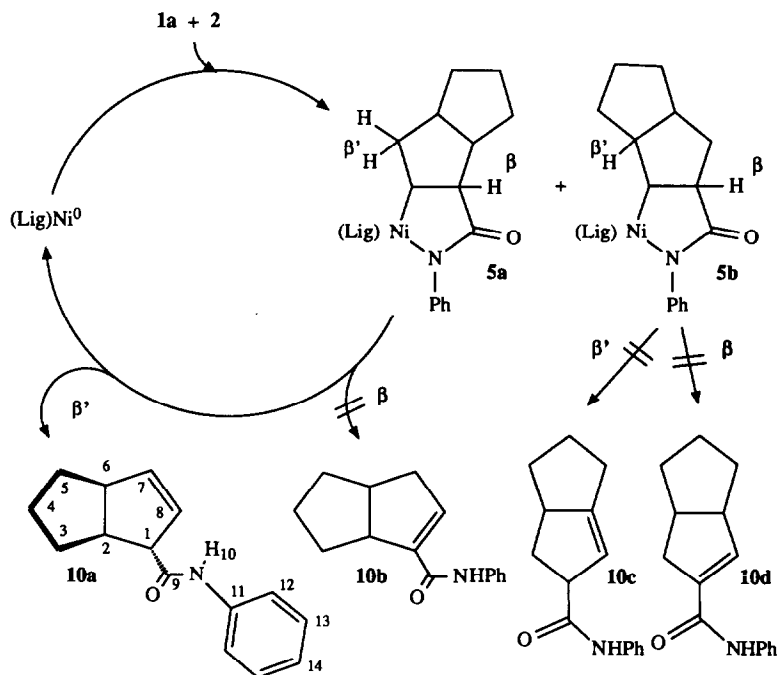
Katalytische Reaktionen

Für katalytische Umsetzungen ist der Einsatz von phosphitmodifizierten Ni^0 -Komplexen an Stelle des $(TCP)Ni^0$ -Systems notwendig. Im Zuge der die Katalyse einleitenden oxidativen 1:1 CC-Kupplung wird sich auch hier ein Komplexgemisch gemäß **5a/5b** ausbilden (Schema 2). Es stellt sich deshalb jetzt die Frage, ob beide regioisomeren Metallkomplexe in katalytische Kreisläufe einbezogen werden können. Sowohl **5a** als auch **5b** besitzen ein für die H-Abstraktion ungünstiges *trans*-ständiges β -H-Atom. Während **5a** zusätzlich zwei β' -H-Atome aufweist, befindet sich an **5b** nur ein Wasserstoff in β' -Position, welches als ^1C-H besonders reaktiv sein sollte. Prinzipiell sind demnach insgesamt vier unterschiedliche Katalyseprodukte denkbar.

Nach dem bewährten Verfahren, Olefine mit Phenylisocyanat katalytisch umzusetzen [1], wird in einem Stahlautoklaven bei $-30^\circ C$ eine Suspension aus **1a**, **3** und Triisopropylphosphit, $P(O^iPr)_3$ (**4c**) (Molverhältnis 50/1/1) in THF vorgelegt. Unter Erwärmen auf $80^\circ C$ wird mittels einer Dosierpumpe [5] eine 1 M Lösung von Phenylisocyanat (**2**) in THF zugegeben (10 Moläquivalente in 6 h). Als Reaktionsprodukt wird nach protonolytischer Aufarbeitung neben geringen Mengen zweier gesättigter Verbindungen nur ein ungesättigtes Carbonsäureanilid (katalytisches Produkt) erhalten. Die "stöchiometrischen" Anilide können durch Spektrenvergleich leicht den Strukturen **7** und **8** zugeordnet werden, wobei der Anteil an **8** gegenüber **7** jetzt stark überwiegt. Offensichtlich hat nur **5a** im Sinne einer Katalyse weiterreagiert, während aus dem auf diese Weise angereicherten **5b** im Zuge der Protonolyse das gesättigte Anilid **8** freigesetzt wird. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie wird dem katalytischen Produkt die Struktur Bicyclo[3.3.0]oc-2-en-4-carbonsäureanilid (**10a**), eine β, γ -ungesättigten Verbindung, zugewiesen.

Die Ausbeute an **10a** beträgt 225% (bezogen auf eingesetztes Nickel), das beinhaltet auf eingesetztes **2** 22,5% bzw. von 10 möglichen sind 2,25 Katalysezyklen durchlaufen. Die selektive Bildung des β, γ -ungesättigten Anilids **10a** verdeutlicht, daß die Umsetzung wie erwartet nur über einen β' -H-Eliminierungsmechanismus an **5a** abläuft. Das zu **10a** isomere Anilid **10b**, welches über eine β -H- und anschließende reduktive Eliminierung gebildet würde, kann nicht nachgewiesen werden. **5b** zeigt offensichtlich keine katalytische Reaktivität, da die entsprechenden Produkte **10c**, **10d** nicht entstehen.

Eine katalytische Verknüpfung gelingt nur bei Einsatz von Phosphiten, wobei aber erwartungsgemäß, wie schon beim Cyclopenten gezeigt [3], eine Variation der Ligandenparameter, Veränderung der sterischen Raumerfüllung [6], keinen Einfluß auf die Steuerung der Reaktion hat. Als besonders aktiv stellten sich $P(O^iPr)_3$, **4c**, sowie Tricyclohexylphosphit $P(OCy)_3$ und tris-*ortho*-Phenylphenylphosphit (TOPP) heraus. Die Cyclenzahl bei Umsetzung mit **1a** ist gegenüber Cyclopenten [3] deutlich geringer. Dieses ist verständlich, da sich im Zuge der Umsetzung der unreaktive



Lig: $P(OiPr)_3$ (**4c**), $P(OCy)_3$, TOPP

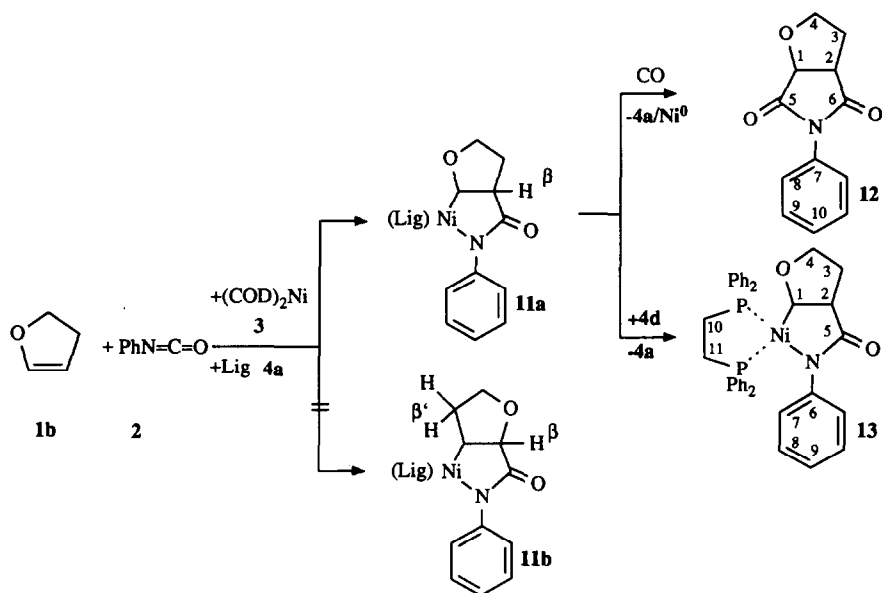
Schema 2. Katalytische Umsetzung von **2** mit **1a** am $(Lig)Ni^0$ -System, Bildung von Bicyclo[3.3.0]-oc-3-en-2-Carbonsäureanilid (**10a**). Numerierung für NMR willkürlich.

Ni^{2+} -Komplex **5b** anreichert und so dem Ni^0 -Katalysatorsystem entzogen wird. Obwohl das unselektive Verhalten im CC-Verknüpfungsschritt eine Ausbeuteoptimierung erschwert, belegen diese Ergebnisse erneut eindrucksvoll die drastischen Reaktivitätsunterschiede der β - bzw. β' -H-Atome bei katalytischen CC-Verknüpfungen zwischen fünfgliedrigen Cycloalkenen und Phenylisocyanat. Ein weiterer interessanter Aspekt ergibt sich, da **1a** auch als Ausgangsverbindung für Naturstoffsynthesen Verwendung findet [7]. **10a** besitzt ein strukturidentisches Grundgerüst, wie es als Zwischenstufe bei der Synthese von Iridoiden erforderlich ist, dort jedoch ausgehend von **1a** in 6 Reaktionsschritten gebildet wird.

2,3- und 2,5-Dihydrofuran als Reaktionspartner

Bisher wurden ausschließlich carbocyclische Alkene in Kupplungsreaktionen mit **2** am $(Lig)Ni^0$ -System eingesetzt. Es gilt nun zu prüfen, welchen Einfluß ein Heteroatom im Ringsystem des Olefins ausübt. Hierfür bestens geeignete Substrate sind das 2,3-Dihydrofuran **1b** sowie das 2,5-Dihydrofuran **1c**.

Während **1c** aufgrund der Molekülsymmetrie nur ein Azanickelasytem **14** ausbilden sollte (Schema 4), sind mit **1b** prinzipiell zwei regioisomere Verknüpfungsprodukte **11a/11b** denkbar (Schema 3). Wird ein Reaktionsverhalten analog dem der offenkettigen Vinylether vorausgesetzt [8], so sollte sich in einer ladungskontrollierten Reaktion eine Struktur gemäß **11a** bilden, da dem C^3 -Atom in **1b** eine partielle negative Ladung zukommt [9], was bevorzugt eine Verknüpfung am positiv polarisierten C-Atom der Isocyanatgruppierung einleiten würde.



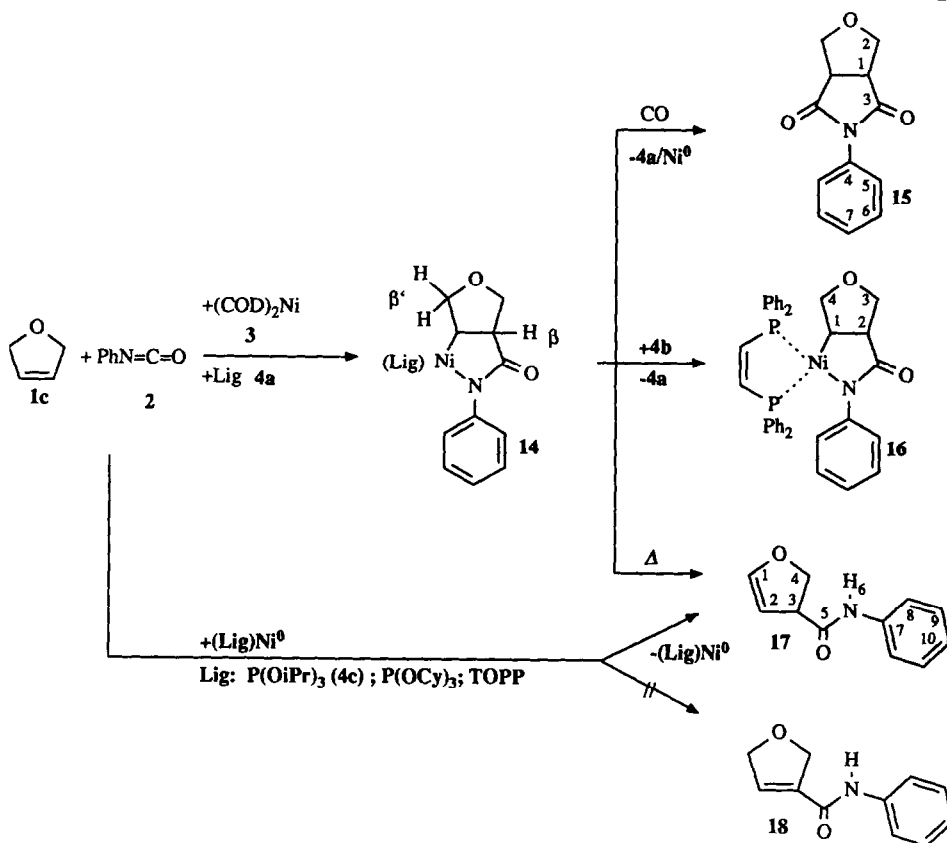
Schema 3. Stöchiometrische Reaktionen von **2** mit 2,3-Dihydrofuran (**1b**) an $(\text{Lig})\text{Ni}^0$. Numerierung für NMR willkürlich.

Die Isolierung der Azanickelacyclopentanone erfolgt nach der für **1a** beschriebenen Methode. Die Strukturaufklärung der Komplexe gelingt über die spektroskopische Charakterisierung der im Zuge von Ligandenaustausch und Umsetzung mit CO isolierten Produkte gemäß den Schemata 3 und 4.

Es werden folgende Ergebnisse erhalten: **1b** kuppelt mit **2** an $(4a)\text{Ni}^0$ selektiv zum bicyclischen Komplex der Struktur **1a** (Schema 3), **11b** wird nicht nachgewiesen; **1c** bildet den Metallakomplex **14** (Schema 4). Während **14** über H-Atome in β' -Position verfügt die nach den bisher gewonnenen Erfahrungen für eine H-Abstraktion gut geeignet sein sollten, nimmt in **11a** das Sauerstoffatom diese Position ein, so daß nur ein zum Metall *trans*-ständiges für Eliminierungsreaktionen weniger günstiges β -H-Atom zur Verfügung steht.

Zur Überprüfung, welches der Metallsysteme unter H-Abstraktion reagiert, werden Suspensionen von **1a** bzw. **14** in Toluol **2 d** auf 50°C erhitzt und anschließend mit wässrigem NH_3 hydrolysiert. Während die Thermolyse von **11a** erwartungsgemäß zu keinem ungesättigten Anilid führt, wird aus **14** in 56%iger Ausbeute das 2,3-Dihydrofuran-3-Carbonsäureanilid **17** erhalten (Schema 4).

Die Möglichkeit thermisch eine H-Abstraktion einzuleiten ist eine wichtige Voraussetzung für die Umwandlung einer stöchiometrischen in eine katalytische Reaktionsfolge. Da **11a** einer solchen Reaktion offensichtlich nicht zugänglich ist, ist eine katalytische Umsetzung zwischen **1b** und **2** unwahrscheinlich. Wird aber in einem Stahlautoklaven eine Suspension von **1c**, **3**, **4c**, Molverhältnis 50/1/1, bei -30°C in THF vorgelegt und werden unter Erwärmen auf 70°C mittels einer Dosierpumpe innerhalb von 6 h 10 Moläquivalente **2** (in THF) zugegeben, so wird nach anschließender Hydrolyse des Gemisches mit wässrigem $\text{NH}_3/\text{Et}_2\text{O}$ das



Schema 4. Stöchiometrische und katalytische Umsetzung 2 mit 2,5-Dihydrofuran (1c) an $(\text{Lig})\text{Ni}^0$. Numerierung für NMR willkürlich.

Katalyseprodukt 17 selektiv in über 330% Ausbeute (bezogen auf Ni^0) isoliert. Von den 10 möglichen Katalysezyklen werden demnach schon 3.3 realisiert.

Eine ligandgesteuerte Änderung der Reaktionsrichtung hin zur β -H-Eliminierung, hier die Bildung von 2,5-Dihydrofuran-3-Carbonsäureanilid (18), ist wie bei carbocyclischen Alkenen auch bei 1c nicht möglich. Die selektive Bildung von 17 zeigt, daß die Bevorzugung der β' -Wasserstoffposition für Eliminierungsreaktionen auch bei Fünfringen mit Heteroatom wiederzufinden ist.

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorstehenden Ergebnisse belegen, wie aus fünfgliedrigen vom Cyclopenten abgeleiteten Ringsystemen und Phenylisocyanat an $(\text{Lig})\text{Ni}^0$ -Komplexen in einer katalytischen Reaktion nahezu selektiv β, γ -ungesättigte Carbonsäureamide zugänglich werden.

Die Selektivität zur β' -Eliminierung wird hier nicht durch Ligandeneinflüsse gesteuert, sondern ergibt sich aus den durch das Edukt bestimmten räumlichen Verhältnissen am bi- bzw. tricyclischen Nickelringkomplex und den hieraus abgeleiteten Reaktivitätsunterschieden der H-Atome.

Weitere Versuche sollen deutlich machen, ob dieses Reaktionsverhalten auf Carbo- bzw. Heterocycloalkene anderer Ringgrößen sowie auf unterschiedliche Heteroatome übertragbar ist.

Eine andersgeartete interessante Fragestellung ergibt sich aus dem bisher hier nicht erwähnten Chiralitätszentrum am Verknüpfungs-C-Atom der Carbonsäureamidgruppe. Steuerung der Reaktion durch chirale Phosphitliganden soll zeigen, ob es hier möglich ist auf katalytischem Wege cyclische β,γ -ungesättigte Carbonsäureamide mit hohen ee-Werten zu erhalten.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Luftausschluß in ausgeheizten Apparaturen durchgeführt. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

IR-Spektren: Nicolet 7199 FT-IR; Massenspektren: Finnigan MAT CH5, Varian MAT CH7 (GC-MS-Kopplung), 70 eV; ^1H -NMR-Spektren: Bruker WP 80 bei 80 MHz, Bruker AM 200 und Bruker AC 200 bei 200.1 MHz; ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WM 300 bei 75.5 MHz, Bruker AC 200 bei 50.3 MHz; ^{31}P -NMR-Spektren (H_3PO_4 externer Standard): Bruker AC 200 bei 81 MHz. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim/Ruhr durchgeführt.

Herstellung des Azanickelacyclopentanons 5a / 5b (typische Arbeitsvorschrift)

Zu 2.02 g (7.34 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ (**3**) in ca. 100 ml Et_2O werden bei -78°C 2.06 g (7.34 mmol) TCP (**4a**), 7.9 ml (73.4 mmol) **1a** und 0.87 g (7.34 mmol) Phenylisocyanat (**2**) gegeben. Unter Rühren wird auf -10°C erwärmt und die entstehende rotbraune Suspension nach 2 d eingeeengt und mit kaltem Pentan versetzt. Der ausfallende Feststoff wird bei -10°C abfiltriert, mit kaltem Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Erhalten: 2.95 g (5.21 mmol; 71%) **5a/5b**. Elementaranalyse: Gef.: C, 69.92; H, 8.69; N, 2.42; P, 5.38; Ni, 10.46; $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{NOPNi}$ (566.1) ber.: C, 69.98; H, 8.90; N, 2.47; P, 5.47; Ni, 10.36%. Smp. (Zers.). 132°C ; IR (KBr): 1530 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$.

Herstellung von 11a (Lig = TCP)

Ansatz: 2.25 g (8.18 mmol) **3**; 2.29 g (8.18 mmol) **4a**; 0.57 g (8.18 mmol) **1b**; 0.97 g (8.18 mmol) **2** in ca. 100 ml Et_2O .

Erhalten: 4.00 g (7.57 mmol; 93.5%) **11a**; dunkelroter Feststoff. Elementaranalyse: Gef.: C, 66.78; H, 8.41; N, 2.68; P, 5.69; Ni, 11.15; $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{NO}_2\text{PNi}$ (528.4) ber.: C, 65.92; H, 8.39; N, 2.65; P, 5.86; Ni, 11.11%. Smp. 78°C ; IR (KBr): 1515 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$.

Herstellung von 14 (Lig = TCP)

Ansatz: 2.00 g (7.27 mmol) **3**; 2.03 g (7.27 mmol) **4a**; 0.50 g (7.27 mmol) **1c**; 0.86 g (7.27 mmol) **2** in ca. 100 ml Et_2O .

Erhalten: 3.46 g (6.55 mmol; 90.1%) **14**; rosafarbig. Elementaranalyse: Gef.: C, 64.61; H, 8.35; N, 2.50; P, 5.61; Ni, 10.73; $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{NO}_2\text{PNi}$ (528.03) ber.: C, 65.97; H, 8.33; N, 2.65; P, 5.87; Ni, 11.12%. Smp. (Zers.) 116°C ; IR (KBr) 1510 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$.

Ligandenaustausch mit cis-1,2,-Bis(diphenylphosphino)ethylen (4b) (Typische Arbeitsvorschrift)

Herstellung von 9a/9b

Zu 1.19 g (2.1 mmol) **5a/5b** in ca. 40 ml THF werden bei -78°C 0.83 g (2.1 mmol) **4b** in 40 ml THF gegeben. Es wird 4 d bei -10°C gerührt. Die leicht trübe Lösung wird filtriert und mit kaltem Pentan versetzt. Der ausfallende gelbe Feststoff wird abfiltriert, mehrmals mit kaltem Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

Erhalten: 1.00 g (1.5 mmol; 70%) **9a/9b**. Elementaranalyse: Gef.: C, 71.35; H, 6.26; N, 2.31; P, 8.99; Ni, 8.46; $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{NOP}_2\text{Ni}$ (682.09) ber.: C, 72.20; H, 5.72; N, 2.05; P, 9.09; Ni, 8.61%. Smp. 182°C ; IR(KBr) 1600 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR; δ (ppm) J (Hz), CD_2Cl_2 , -30°C : 64.2 d (J_{PP} 21.1), 51.1 d (J_{PP} 21.1); 60.3 d (J_{PP} 25.6), 51.5 d (J_{PP} 25.6).

Herstellung von 16

Ansatz: 0.91 g (1.72 mmol) **12**; 0.68 g (1.72 mmol) **4b**; in 80 ml THF.

Erhalten: 0.42 g (0.7 mmol; 38%) **16** gelber Feststoff. Elementaranalyse: Gef.: C, 68.29; H, 5.44; N, 2.11; P, 9.69; Ni, 9.30; $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{P}_2\text{Ni}$ (644.32) ber.: C, 68.97; H, 5.16; N, 2.17; P, 9.62; Ni, 9.11%. Smp. $175\text{--}177^{\circ}\text{C}$; IR(KBr) 1600 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR; δ (ppm) J (Hz), CD_2Cl_2 , -30°C : 63.6 d (J_{PP} 9.7), 53.5 d (J_{PP} 9.7). ^1H -NMR; δ (ppm); CD_2Cl_2 ; -30°C : H(1): 1.93, H(2): 2.55, H(3a): 3.55, H(3b): 3.29, H(4a): 3.94, H(4b): 3.71.

Ligandenaustausch mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (4d). Herstellung von 13

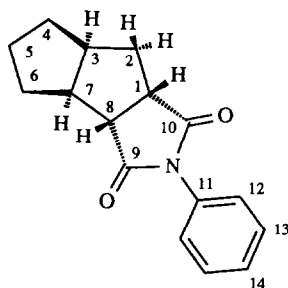
Die Reaktion läuft analog der Reaktion zur Darstellung von **5a/5b**. Ansatz: 1.07 g (2.0 mmol) **10a**; 0.81 g (2.0 mmol) **4d**; in 60 ml THF.

Erhalten: 0.8 g (1.2 mmol 62%) **13** gelber Feststoff. Elementaranalyse: Gef.: C, 68.66; H, 5.54; N, 2.10; P, 9.65; Ni, 9.04; $\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{P}_2\text{NO}_2\text{Ni}$ (646.34) ber.: C, 68.76; H, 5.46; N, 2.17; P, 9.58; Ni, 9.08%. Smp. (Zers.) 176°C ; IR(KBr) 1600 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR; δ (ppm) J (Hz), CD_2Cl_2 , -30°C : 56.8 d (J_{PP} 10.4), 34.8 d (J_{PP} 10.4). ^1H -NMR, δ (ppm) J (Hz), CD_2Cl_2 , -30°C : H(1): 4.30 (J_{1P} 23.8; 5.9, J_{12} 5.9); H(2): 2.93; H(4a): 3.79; H(4b): 3.42. ^{13}C -NMR, δ (ppm), J (Hz), CD_2Cl_2 , -30°C : C(1): 80.7 d ($J(\text{CH})$ 152 ± 2 ; $J(\text{PC})$ $17.5/68.0 \pm 1$); C(2): 52.4 d ($J(\text{CH})$ 135 ± 2); C(3): 32.8 t ($J(\text{CH})$ 133 ± 1); C(4): 67.0 t ($J(\text{CH})$ 145 ± 1); C(5): 188.0 s ($J(\text{PC})$ $1.4/11.1 \pm 1$); C(6): 152.6 s ($J(\text{PC})$ $1.5/9.4 \pm 1$); C(7): 127.3 d ($J(\text{CH})$ 159 ± 2); C(8): 127.3 d ($J(\text{CH})$ 158 ± 2); C(9): 123.0 d ($J(\text{CH})$ 159 ± 1); C(10): 27.7 t ($J(\text{CH})$ 132 ± 3); $J(\text{PC})$ $11.7/28.3 \pm 1.5$); C(11): 27.4 t ($J(\text{CH})$ 133 ± 1 ; $J(\text{PC})$ $11.7/26.5 \pm 1.5$).

Umsetzung von 5a/5b (Lig = TCP) mit CO (typische Arbeitsvorschrift)

1.27 g (2.17 mmol) **5a/5b** werden in ca. 50 ml THF bei -78°C suspendiert. Das Argon wird abgepumpt, durch CO ersetzt und das Gemisch daraufhin innerhalb von 24 h auf 20°C erwärmt. Dabei werden 230 ml (10.2 mmol) CO aufgenommen. Die entstehende hellbraune Lösung wird mit 5%iger NH_4Cl -Lösung hydrolysiert und anschließend mit Et_2O extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Elutionsmittel Toluol/Ether 1/1) aufgetrennt.

Erhalten: 0.335 g (1.3 mmol; 61%) **6**. Elementaranalyse: Gef.: C, 75.36; H, 6.67; N, 5.47%. $C_{16}H_{17}NO_2$ (255.16) ber.: C, 75.31; H, 6.66; N, 5.50%. Smp. 125 °C; IR(KBr) 1710 cm^{-1} $\nu(C=O)$; MS: m/z 255 M^+ .



1H -NMR, δ (ppm), J (Hz), $CDCl_3$, 20 °C: H(1) 3.36 (J_{18} 7.9; J_{12a} 9.4; J_{12b} 3.0); H(2a) 2.00 (J_{2a2b} 13.6); H(2b) 2.28 (J_{2b3} 7.8); H(3) 2.52 (J_{37} 8); H(4,5,6) 1.4–1.8; H(7) 2.75; H(8) 3.11; H(12,13,14) 7.2–7.5. ^{13}C -NMR, δ (ppm), $CDCl_3$, 20 °C: C(1) 46.91 d; C(2) 35.88 t; C(3) 43.73 d; C(4) 32.67 t; C(5) 25.07 t; C(6) 30.60 t; C(7) 49.62 d; C(8): 51.86 d; C(9,10) 179.29/178.93 s; C(11) 132.15 s; C(12) 126.41 d; C(13) 129.05 d; C(14) 128.42 d.

Herstellung von 12

Ansatz: 1.80 g (3.40 mmol) **11a** in 80 ml THF aufgenommenes CO: 372 ml (16.6 mmol).

Erhalten: 0.504 g (2.3 mmol; 68.3%) **12**. Elementaranalyse: Gef.: C, 66.18; H, 5.27; N, 6.32%. $C_{12}H_{11}NO_3$ (217) ber.: C, 66.38; H, 5.07; N, 6.45%. Smp. 116 °C; IR(KBr) 1715 cm^{-1} $\nu(C=O)$; MS: m/z 217 M^+ . 1H -NMR δ (ppm), $CDCl_3$, 20 °C: H(1) 3.53; H(2) 4.88; H(3) 2.3–2.4; H(4a,4b) 4.13/3.75; H(7,8,9) 7.2–7.6; ^{13}C -NMR, δ (ppm), $CDCl_3$, 20 °C: C(1) 77.76; C(2) 44.99; C(3) 30.37; C(4) 68.28; C(5,6) 173.80, 176.20; C(7) 131.39; C(8) 126.28; C(9) 129.24; C(10) 128.89.

Herstellung von 15

Ansatz: 1.55 g (2.93 mmol) **14** in 60 ml THF; aufgenommene Menge CO: 280 ml (12.5 mmol).

Erhalten: 0.206 g (0.95 mmol; 33%) **15**. Elementaranalyse: Gef.: C, 66.36; H, 5.22; N, 6.35. $C_{12}H_{11}NO_3$ (217) ber.: C, 66.36; H, 5.07; N, 6.45%. Smp. 161 °C; IR(KBr) 1715 cm^{-1} $\nu(C=O)$; 910 cm^{-1} $\nu(C-O-C)$; MS: m/z 217 M^+ . 1H -NMR δ (ppm) J (Hz), THF-*d* 20 °C: H(1) 3.36; H(2a) 3.63 (J_{2a2b} 9.6; $J_{2a1+2a1'}$ 7.2); H(2b) 4.15; H(5,6,7) 7.15–7.35. ^{13}C -NMR, δ (ppm), THF-*d*, 20 °C: C(1) 47.9; C(2) 71.9; C(3) 177.8; C(4) 133.8; C(5) 127.2; C(6): 129.3; C(7) 128.6.

Hydrolyse von 5a/5b (Lig = TCP)

Zu einer Suspension von 3.95 g (7.50 mmol) **5a/5b** in Et_2O bei $-78^\circ C$ werden 30 ml einer gesättigten kalten Lösung von HCl in Et_2O gegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht langsam auf RT erwärmt. Zur Abtrennung der Nickel-salze wird mit H_2O versetzt und die wässrige Phase anschließend mehrmals mit Et_2O gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Die Auftrennung des rotbraunen öligen Re-

aktionsprodukts geschieht in einem ersten Schritt säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Elutionsmittel Toluol/Et₂O 1/1). Die Reindarstellung der Hydrolyseprodukte gelingt mit Hilfe der präp. Gaschromatographie.

Erhalten: 152.1 mg (0.66 mmol; 8.9%) **7**; 114.4 mg (0.50 mmol; 6.7%) **8**.

Daten zu **7**: (92%ige Reinheit) Smp. 103 °C; IR(KBr) 1660 ν (CO); 1545 cm^{-1} δ (NH); MS: m/z 229 M^+ . ¹H-NMR, δ (ppm), J (Hz), CDCl₃, 20 °C: H(1) 2.17 (J_{12} 6.4); H(2) 2.41 (J_{26} 10.4); H(3,4,5,7,8) 0.9–2.0; H(6) 2.63; H(10) 8.25; H(12) 7.49; H(13) 7.14; H(14) 6.94. ¹³C-NMR, δ (ppm), CDCl₃, 20 °C: C(1) 54.74 d; C(2) 47.89 d; C(3,5,7,8) 33.74, 33.16, 32.62, 32.47; C(4) 25.21 t; C(6) 43.42 d; C(9) 174.38 s; C(11) 138.34 s; C(12) 119.95 d; C(13) 128.58 d; C(14) 123.75 d.

Daten zu **8**: (95%ige Reinheit) Smp. 150 °C; IR(KBr): 1653 ν (CO); 1540 cm^{-1} δ (NH); MS: m/z 229 M^+ . ¹H-NMR, δ (ppm), CDCl₃, 20 °C: H(1) 2.73; H(2,4,5) 1.05–2.10; H(3) 2.58; H(7) 7.5; H(9) 7.53; H(10) 7.28; H(11) 7.07. ¹³C-NMR, δ (ppm), CDCl₃, 20 °C: C(1) 46.04 d; C(2) 37.81 t; C(3) 42.74 d; C(4) 34.74 t; C(5) 26.94 t; C(6) 173.83 s; C(8) 138.13 s; C(9) 119.73 d; C(10) 128.86 d; C(11) 123.96 d.

Katalytische Herstellung von **10a**

In einen auf –30 °C heruntergekühlten Stahlautoklaven wird eine Suspension aus 0.20 g (0.72 mmol) **3**, 0.15 g (0.72 mmol) **4c** und 3.88 g (36 mmol) **1a** in ca. 30 ml THF gefüllt. Unter langsamem Erwärmen auf 80 °C werden 0.86 g (7.2 mmol) **2**, in Form einer 1 *M* Lösung in THF, innerhalb von 6 h in die Reaktionslösung gepumpt. Nach einer Reaktionszeit von weiteren 12 h bei 80 °C hydrolysiert man die abgekühlte Lösung mit 2 *N* H₂SO₄. Es wird mehrfach mit Et₂O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgetrennt (Kieselgel 60, Elutionsmittel: Toluol/Et₂O 1/1).

Erhalten: 367.7 mg (1.62 mmol; 22.5%) **10a**. Elementaranalyse: Gef.: C, 79.39, H, 7.58; N, 6.15. C₁₅H₁₇NO (227) ber.: C, 79.30; H, 7.49; N, 6.17%. Smp. 118 °C; IR(KBr) 3225 ν (NH); 1540 δ (NH); 1655 ν (C=O); 715 cm^{-1} δ (C=C); MS: m/z 227 M^+ . ¹H-NMR δ (ppm), J (Hz), CDCl₃, 20 °C: H(1) 3.23 (J_{12} 2.6; J_{16} 2.5); H(2) 2.90 (J_{26} 8.1); H(6) 3.31; H(7) 5.85 (J_{78} 5.6; J_{71} –2.0; J_{76} 2.0); H(8) 5.64 (J_{81} 2.2; J_{86} –2.2); H(10) 7.72; H(12) 7.53; H(13) 7.27; H(14) 7.06. ¹³C-NMR, δ (ppm), CDCl₃, 20 °C: C(1) 61.8 d; C(2) 46.1 d; C(3) 34.8 t; C(4) 26.8 t; C(5) 31.2 t; C(6) 50.3 d; C(7) 139.7 d; C(8) 127.5 d; C(9) 173.3 s, C(11) 138.0 s; C(12) 119.8 d; C(13) 128.6 d; C(14) 123.8 d.

Katalytische Herstellung von **17**

Zu einer Suspension aus 0.20 g (0.72 mmol) **3**, 0.15 g (0.72 mmol) **4c** und 2.52 g (36.0 mmol) **1c** in THF bei –30 °C im Stahlautoklaven werden unter langsamem Erwärmen auf 70 °C 0.86 g (7.2 mmol) **2**, in Form einer 1 *M* Lösung in THF, innerhalb von 6 h zudosiert. Nach einer Reaktionszeit von weiteren 12 h bei 70 °C wird die Reaktionsmischung mit wässriger NH₃-Lösung hydrolysiert. Es wird mehrfach mit Et₂O extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch aufgetrennt (Kieselgel 60, Elutionsmittel Toluol/Aceton 1/1).

Erhalten: 457.2 mg (2.4 mmol; 33.6%) **17**. Elementaranalyse: Gef.: C, 70.40; H, 5.90; N, 7.68. C₁₁H₁₁NO (189) ber.: C, 69.84; H, 5.82; N, 7.41%. Smp. 141–143 °C; IR(KBr) 3250 ν (NH); 1545 δ (NH); 1665 cm^{-1} ν (C=O); MS: m/z 189 M^+ . ¹H

NMR, δ (ppm), Aceton-*d* 20 °C: H(1) 6.47 t; H(2) 5.12 t; H(3) 3.85–4; H(4a) 4.40 dd; H(4b) 4.75 dd; H(6) 9.10 s; H(8) 7.66 d; H(9) 7.29 t; H(10) 7.04 tt. ¹³C-NMR, δ (ppm), Aceton-*d*, 20 °C: C(1) 147.27 d; C(2) 100.30 d; C(3) 48.42 d; C(4) 70.84 t; C(5) 170.47 s; C(7) 139.14 s; C(8) 119.24 d; C(9) 128.64 d; C(10) 123.20.

Literatur

- 1 H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 507.
- 2 H. Hoberg und D. Guhl, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1091; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1035.
- 3 H. Hoberg und M. Nohlen, *J. Organomet. Chem.*, 382 (1990) C6.
- 4 K. Sano, T. Yamamoto und A. Yamamoto, *Chem. Lett.*, (1982) 695 (vgl. dort zit. Lit. 3); T. Yamamoto, A. Yamamoto, K. Osakada et al., *Organometallics*, 9 (1990) 2396; H. Hoberg, K. Sümmermann und A. Milcherreit, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 237.
- 5 RCZ-Präzisionspumpe M16 der Firma Reichelt; *Chemietechnik, Heidelberg (Deutschland)*.
- 6 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 507.
- 7 J.K. Whitesell und A.M. Helbling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 594.
- 8 H. Hoberg und D. Guhl, *J. Organomet. Chem.*, 375 (1989) 245.
- 9 G. Zweifel und J. Palamondon, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 898.